

PRODUCTION OF FLUORINE-CONTAINING ION EXCHANGE MEMBRANE

Patent number: JP62131038
Publication date: 1987-06-13
Inventor: MIZUTANI YUKIO; TAKADA KUNIYAKI
Applicant: TOKUYAMA SODA KK
Classification:
- **International:** C08J5/22
- **european:**
Application number: JP19850270741 19851203
Priority number(s): JP19850270741 19851203

[Report a data error here](#)

Abstract of JP62131038

PURPOSE: To obtain the titled ion exchange membrane excellent in mechanical strength and electrolytic performance, by impregnating a specified support with a fluorine-containing vinyl compound containing (a functional group convertible into) an ion exchange group and a fluorine-containing divinyl compound and polymerizing the monomers. **CONSTITUTION:** A support (A) is obtained by laminating at least one fabric selected from among woven, knitted and nonwoven fabrics (e.g., plain weave of tetrafluoroethylene) with a porous membrane which is in the form of a sheet having a pore diameter of 0.001-20μ, a porosity of 10-98% and a thickness of 10-500μ. Separately, a mixture (B) is obtained by mixing a monomer mixture of 30wt% or above fluorine-containing divinyl compound with a fluorine-containing vinyl compound having (a functional group convertible into) an ion exchange group with 0.1-10wt%, based on monomer, polymerization initiator and, optionally, a solvent, a polymer and a fine powder. Component B is infiltrated into component A and polymerized at -10-150 deg.C and a pressure of -70 mmHg-20kg/cm² in the presence of an inert gas.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-131038

⑤Int.Cl.⁴

C 08 J 5/22

識別記号

CEW

庁内整理番号

8115-4F

⑬公開 昭和62年(1987)6月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

④発明の名称 含フッ素系イオン交換膜の製造方法

②特 願 昭60-270741

②出 願 昭60(1985)12月3日

⑦発明者 水谷 幸雄 東京都世田谷区等々力5-20-25

⑦発明者 高田 邦章 徳山市築港町10-25-506

⑦出願人 徳山曹達株式会社 徳山市御影町1番1号

明細書

1. 発明の名称

含フッ素系イオン交換膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 含フッ素系樹脂の多孔膜に織物、編物または不織布の一種以上を積層した構造の支持材に、イオン交換基またはイオン交換基に転換しうる官能基を有する含フッ素系ビニル化合物と含フッ素系ジビニル化合物とを含浸させて重合し、必要によりイオン交換基を導入することを特徴とする含フッ素系イオン交換膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はイオン交換膜の製造方法に関し、詳しくは特に塩化アルカリの電解用隔膜として有用な機械的強度及び電解性能を改良した含フッ素系樹脂のイオン交換膜の製造方法に関する。

(従来の技術およびその問題点)

一般に炭化水素系のイオン交換膜は、耐薬品性、耐熱性に乏しいため、例えば塩化アルカリ電解の

様な酸化性雰囲気の苛酷な条件下における隔膜として使用できない。これに対して、耐酸化性を有するイオン交換膜としては、バーフルオロスルホン酸型、バーフルオロカルボン酸型など含フッ素系樹脂のイオン交換膜が知られている。しかしながら、これら含フッ素系イオン交換膜は非架橋性であるため、例えば該樹脂膜が使用中に膨潤収縮により寸法変化を起こし易く、ひいては絶時的に膜性能の低下を招く問題がある。

したがって、共有結合性の架橋構造を有し且つ含フッ素系樹脂のイオン交換膜の開発が望まれる。しかしながら、一般に含フッ素系の重合可能なビニル化合物はテトラフルオロエチレンに示されるように沸点が低く、共重合性が悪い等の問題と共に、また含フッ素ポリビニル化合物との架橋構造を有する重合体から押出成形などの方法で膜状物を製造することも困難である。

(発明が解決しようとする問題点)

このような種々の観点から、特にバーフルオロ系のポリビニル化合物が重合可能なベンダントの

二重結合を有し且つ適度の粘性を有する部分重合物を与える点に着目し、イオン交換基を有する含フッ素系ビニル化合物と含フッ素系ポリビニル化合物とから特定の粘性に調製した部分重合物を多孔性基材に付着せしめたのち重合することによって、耐酸化性、耐熱性を有し且つ性能の低下が少ないイオン交換膜の製造方法が提案されている（特公昭60-31862号）。この特公昭60-31862号の製法により得られるイオン交換膜は、含フッ素系の繊維からなる織物あるいは含フッ素系の多孔膜等の多孔性基材に、イオン交換基を有する含フッ素系ビニル化合物と含フッ素系ポリビニル化合物からラジカル重合により特定の粘度に調整した部分重合物を多孔性基材に付着せしめた後、重合を完結する方法である。しかしながら、含フッ素系の多孔膜を基材として使用した場合には、得られるイオン交換膜において多孔膜と樹脂との接着性および膜の柔軟性は良好で且つ秀れた電解性能示すが、機械的性能、特に引裂強度が弱い。一方、フッ素系の織物のみを基材として

使用した時には、得られるイオン交換膜において引裂強度等の機械的性能は良好であるが、アルカリ電解時に生成する水酸化アルカリ中の塩化アルカリの濃度が高い等の問題点がある。さらに、部分重合物を得る又は部分重合物を含む溶液を多孔性基材に付着させ重合を完結させる、という二段階の重合工程であり操作が複雑である。

（問題点を解決するための手段）

本発明者らは上記に鑑み、含フッ素系架橋イオン交換膜の機械的性質及び電解性能を向上させる方法について鋭意研究の結果、含フッ素系の多孔膜に織物、編物、不織布の一種以上を積層した構造の支持材に含フッ素系ビニル化合物と含フッ素系ジビニル化合物を含浸させ重合させ、必要によりイオン交換基を導入したところ、意外にも容易な手段で、機械的強度及び電解性能が改良された含フッ素系架橋イオン交換膜が得られることを見出し本発明を提供するに至ったものである。

具体的には、本発明は含フッ素系樹脂からなる多孔膜に織物、編物、不織布の一層以上を積層し

た構造の支持材に、少なくとも含フッ素系ジビニル化合物とイオン交換基あるいはイオン交換基に転換しうる官能基を有する含フッ素系ビニル化合物と重合開始剤とからなる混合物を保持させた後、一定条件下で重合させることによって一工程で含フッ素系樹脂の多孔膜と織物、編物あるいは不織布を緊密に接着することが可能となり、さらに必要によりイオン交換基を導入することによって機械的強度及び電解性能が改良された含フッ素系架橋イオン交換膜を得る方法である。

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明を構成する含フッ素系ジビニル化合物としては、例えば

$$\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CFO})_{0-3}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{1-10}(\text{CF}_2\text{O})_{0-4}\text{CF}=\text{CF}_2,$$

$$\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CFO})_{0-3}(\text{CF}_2)_{2-10}(\text{OCFCF}_2)_{0-3}\text{OCF}=\text{CF}_2,$$

$$\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_{0-10}(\text{OCFCF}_2)_{0-3}\text{OCF}=\text{CF}_2,$$

$$\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_{0-6}\text{CR}=\text{CF}_2$$
 等で表される少な

くとも一種の化合物である。

また、イオン交換基もしくはイオン交換基に転換しうる官能基を有する含フッ素系ビニル化合物としては、例えば

$$\text{CF}_3 \\ \text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CFO})_{0-3}(\text{CF}_2)_{2-3}\text{SO}_2\text{X}$$

(Xは、Cl, F, OH, OCH₃, OC₂H₅, ONa, OK, NH₂, NHCH₂CH₂NH₂, NHC₂H₅CH₂N⁺(CH₃)₃Cl⁻の一種である),

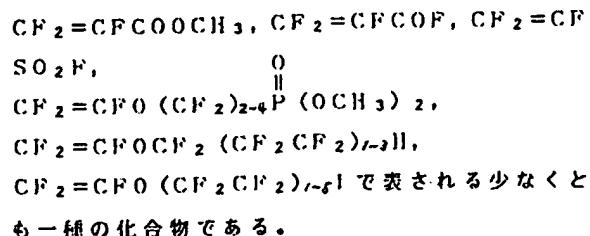
$$\text{CF}_3 \\ \text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CFO})_{0-3}(\text{CF}_2)_{1-5}\text{Y},$$

$$\text{CF}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CF}_3 \\ \text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CFO})_{0-3}(\text{CF}_2)_{2-5}\text{OCFY},$$

$$\text{CF}_3 \\ \text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CFO})_{0-3}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{1-3}\text{CF}_2\text{Y}$$

(Yは、CN, COF, COOH, COOR₁, COOM, CONR₂R₃, CONHCH₂CH₂NH₂, CONHCH₂CH₂N⁺(CH₃)₃Cl⁻, 及びCH₂N⁺(CH₃)₂CH₂CH₂N⁺(CH₃)₃2Cl⁻の一つであり、ここにR₁は炭素数1~10、好ましくは1~3のアル

キル基であり、各々R₂及びR₃は水素あるいはR₁の一つであり、そしてMはナトリウム、カリウムまたはセシウムである)、

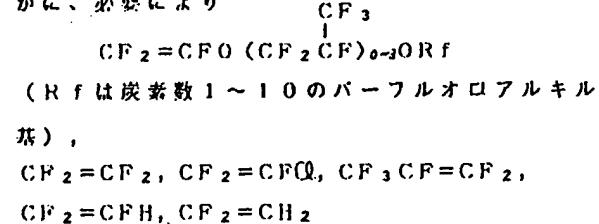


本発明においては、含フッ素系支持材に架橋構造を有する所望のイオン交換樹脂を得るために、含フッ素系ジビニル化合物及びイオン交換基またはイオン交換基に転換しうる官能基を有する含フッ素系ビニル化合物の種類により異なるが、それらモノマー全体に対して該フッ素系ジビニル化合物を一般に30重量%以上、好ましくは50重量%以上の割合に維持することが望ましい。

また、食塩電解用のイオン交換膜は、一般に高濃度のアルカリと塩の水溶液中での苛酷な条件下で使用されるため、緻密な構造の膜であるこ

とが必須であり、全単量体に対する含フッ素ジビニル化合物の仕込割合が30重量%より少ないと含フッ素系イオン交換膜の場合には、所望の電流効率を得ることができない。一方、全単量体における含フッ素系ジビニル化合物の含量が増加すると、含フッ素系イオン交換膜のイオン交換容量が減少して膜抵抗が増大するため、その仕込割合は90重量%以下であることが好ましい。

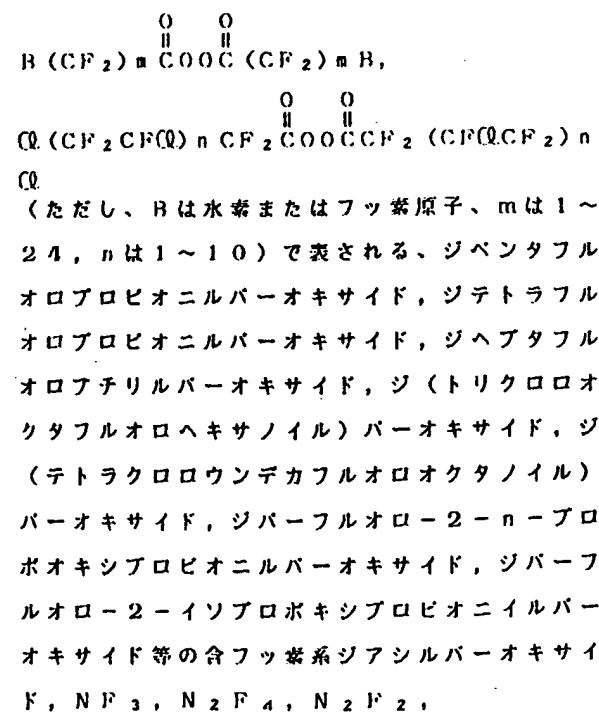
さらに、上記した含フッ素系ビニル化合物のほかに、必要により



等の含フッ素系モノマーや、バーフルオロヘキサン、バーフルオロヘプタン、ポリフルオロエーテル、トリクロロトリフルオロエタン等の溶媒を添加して重合することも可能である。

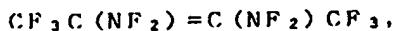
本発明における含フッ素系ジビニル化合物とイ

オン交換基またはイオン交換基に転換しうる官能基を有する含フッ素系ビニル化合物を共重合させる開始剤としては、例えばベンゾイルバーオキサイド、ラウロイルバーオキサイド、イソブチリルバーオキサイド等のジアシルバーオキサイド、クメンハイドロバーオキサイド、t-ブチルハイドロバーオキサイド等のハイドロバーオキサイド、ジクミルバーオキサイド、ジ-t-ブチルバーオキサイド、トリクロルアセチルバーオキサイド等のジアルキルバーオキサイド、t-ブチルバーオキシネオデカノエイト、t-ブチルバーオキシビアレート等のアルキルバーエステル、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)バーオキシジカルボネート、ジイソプロピルバーオキシジカルボネート等のバーカーボネート、アゾビスピロニトリル、アゾビスピロヘキサンカルボニトリル等のアゾ系開始材、スクシニツクアシドバーオキサイド、一般式



CF₃CF(NF₂)C(NF)CF₃ 等の含フッ素系窒素化合物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の開始剤、あるいは紫外線、電離性放射線を利

用することが可能である。これらの重合開始剤のなかで、前記モノマー混合液に溶解可能で重合開始剤の半減期の温度が使用するモノマーの常圧下での沸点以下であり、しかも高重合率で架橋樹脂ができる開始剤が必要である。これらの条件を満たす開始剤として、含フッ素系ジアシルバーオキサイド、バーオキシジカーボネート、



$\text{CF}_3\text{CF}(\text{NF}_2)\text{C}(\text{NF})\text{CF}_3$ 等の重合開始剤を一種以上使用することが好ましい。これらの開始剤の添加量は、モノマーに対し 0.1 ~ 10 重量%、好ましくは 0.5 ~ 5 重量% である。なお、これらの開始剤を有機溶媒で希釈して使用することも可能である。重合温度は -80°C ~ 400°C、好ましくは -10°C ~ 150°C であり、重合を完結するために重合温度を段階的に昇温させて重合することもよい。また重合は窒素等の不活性ガスの存在下で、-70 mmHg ~ 20 kg/cm² の圧力下で行なうことが好ましい。重合の形態として、高重合率に達する塊状重合が奨められる。

上記の重合時にポリテトラフルオロエチレン、エチレンとテトラフルオロエチレンの共重合体、テトラフルオロエチレンとバーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体、テトラフルオロエチレンとスルホニルフルオライド基を有するバーフルオロビニル化合物の共重合体、テトラフルオロエチレンとカルボン酸エステル基を有するバーフルオロビニル化合物の共重合体、ダイオイル（ダイキン工業製）、フォンプリン油（モンテエジョン社製）等のフッ素化オイル、ポリフッ化ビニリデン等からなる微粉末あるいは重合体を添加することによって、重合溶液の粘度を調節したり、得られる膜の可撓性を調節したり出来る。

本発明で使用される多孔膜は、一般に含フッ素系重合体の粉末を、例えばカレンダーロールで圧延し高温で延伸処理する方法、含フッ素系重合体粉末に液体又は微粉末を添加混合しこれを成形した後、液体又は微粉末を溶解抽出する方法等により製造された、好ましくは孔径 0.001 ~ 20 μ、気孔率 10 ~ 98%、厚さ 10 ~ 500 μ を

有するシート状物である。なお、多孔膜の孔径が 0.001 μ より小さい場合には、得られるイオン交換膜のイオン伝導性が悪くなるので好ましくない。

また、本発明で使用される織物、縫物、不織布は、一般に例えばテトラフルオロエチレンの単独重合体あるいはエチレン、バーフルオロアルキルビニルエーテル、ヘキサフルオロプロピレン、カルボン酸エステル基を有するバーフルオロビニルエーテル、スルフォン酸フルオライド基を有するバーフルオロビニルエーテル等から選ばれる一種以上のモノマーとテトラフルオロエチレンを共重合させた含フッ素重合物の繊維状物より形成され、一般にエマルジョン紡糸法、溶融紡糸法、ベースト押出法、あるいはスカイビングテープ法による 5 ~ 1000 デニールのモノフィラメントあるいはマルチフィラメントから作られたものである。それらは、空隙率が 10% 以上で厚みが 50 ~ 500 μ のものが好ましい。また、炭素繊維あるいは金属繊維からなる織物を使用することも出来る。

さらに、本発明に用いる積層した構造の支持材は、上記した多孔膜を織物、縫物、不織布などの一種以上とただ単に重ね合わせる、接着剤を用いて接着する、あるいは熱融着する方法によって製作される。支持材の構造を織物、縫物、不織布を織物で代表して、その組合せの一部を例示すると、多孔膜 / 織物、多孔膜 / 織物 / 多孔膜、多孔膜 / 多孔膜 / 織物、多孔膜 / 織物 / 織物等が挙げられる。

次に、本発明は上記の様に積層した構造を有する支持材に、含フッ素系ジビニル化合物、イオン交換基またはイオン交換基に転換しうる官能基を有する含フッ素系ビニル化合物及び重合開始剤を必須の成分として、さらには含フッ素系の溶媒、重合体、微粉末を添加したモノマー混合液を該支持材に含浸させ、支持材の両面をポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ステンレス、アルミニウム、ガラス等の厚さ 10 ~ 1000 μ の耐熱材に挟んで一

定条件下で重合させ、しかる後に側鎖材から膜状重合物を取り出すことによって、支持材で補強された母体含フッ素架橋イオン交換膜を得ることが出来る。次いで、必要によりイオン交換基を導入するため、KOH、NaOH等のアルカリ溶液を用いて加水分解処理を行うことによって陽イオン交換膜が得られる。あるいはまた、スルホニルハライド基、カルボニルハライド基をエチレンジアミン等のポリアミンで処理することによって陰イオン交換基に転換し、陰イオン交換膜あるいはバイポーラー膜とすることもできる。あるいは、スルホニルハライド基を行する共重合体に対し酸化剤あるいは還元剤を作用させて、あるいはスルホン酸基をNO₂とNOガス存在下で紫外線照射することによって樹脂の一部または全てをカルボン酸基に転換することができる。

以上に述べた方法によって得られたイオン交換膜に対し、膜表面を研削、粗面化することもできる。また、TiO₂-ZrO₂-ポリテトラフルオロエチレン等からなる薄膜、RuO₂-In₂

O₃-ポリテトラフルオロエチレン、Pt-ポリテトラフルオロエチレン等からなる薄膜、金属の蒸着膜等を片面あるいは両面に接合することができる。

本発明の架橋構造を有するイオン交換膜は、耐熱性、耐腐食性、寸法安定性、機械的強度に秀れた性質を有するので、種々の分野に応用することが可能である。例えば、電解透析、燃料電池、水電解、バーエバッソレーション、気体分離、逆浸透、拡散透析、電気透析、限外濾過等の隔膜として、特に塩化アルカリの電解隔膜として使用することができる。

(効果)

本発明の支持材を有する含フッ素系架橋イオン交換膜は、従来のテトラフルオロエチレンを主成分として製造されたイオン交換膜よりも秀れた電気化学的性質と機械的性質を有し、またNaOH水溶液、KOH水溶液、アルコール、水、フッ素系溶媒中における寸法変化が小さい。従って、本発明の支持材を有するイオン交換膜は高いイオン

伝導性、選択透過性及び機械的強度の特質を有するため、特にアルカリ塩水溶液の電解用隔膜として極めて有用である。

(実施例)

以下、本発明の実施例について、更に具体的に説明するが、かかる説明によって本発明が何ら限定されるものではない。

実施例1

CF₂=CFOCF₂CF₂CF₂COOCH₃・5重量部、CF₂=CFOCF₂CF₂0 CF=CF₂6・5重量部、および(CF₃CF₂CF₂COO)₂0・4重量部からなるモノマー混合液を低温、減圧下で窒素置換した後、ポリテトラフルオロエチレン製の厚さ50μの多孔膜と100デニールのテトラフルオロエチレン製の糸をタテ、ヨコともインチあたり50本づつ織った平織布を積層した支持材に流延することによってモノマー混合液を含浸させ、両側をガラス板で覆い、窒素中で20℃2日間重合した。更に得られた重合物を、20%NaOHからなる加水分解

溶液で90℃、16時間処理することによって、カルボン酸ナトリウム型の陽イオン交換膜を得た。この陽イオン交換膜の多孔膜側を陰極側に向けて、2室型電解槽(有効面積：50cm²、陰極：酸化ルテニウム被覆チタン電極、陰極：鉄、膜と陰極の距離：4mm、膜と陽極は密着、電解温度：90℃、電流密度：30A/dm²)を使用して、陽極室に5N-NaCl水溶液、陰極室に水を供給し、30%の水酸化ナトリウム溶液を製造した。その結果、槽電圧は3・40V、電流効率は97%、NaOH中のNaCl濃度は50ppmであった。なお、電解中にポリテトラフルオロエチレン製の多孔膜と平織布が剥離することはなかった。ミューレン形法による膜の破裂強度は15kg/cm²であった。膜の引裂強度はポリテトラフルオロエチレンの平織布と同じ強度を示した。

比較例1

実施例1と同様にして、多孔膜を使用せず、ポリテトラフルオロエチレン製の平織布のみを支持材として膜を合成し破裂強度を測定したところ1

2 kg/cm^2 であった。実施例1の方法で電解したところ、槽電圧は3.33V、電流効率は90%、NaOH中のNaCl濃度は2000ppmであった。

比較例2

実施例1と同様にして、ポリテトラフルオロエチレン製の多孔膜のみを支持材として膜を合成した。破裂強度は 4 kg/cm^2 であったが、引裂強度は実施例1の膜と比較して弱かった。実施例1の方法で電解したところ、槽電圧は3.38V、電流効率は94%、NaOH中のNaCl濃度は200ppmであった。

実施例2

CF_3

$$\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \underset{|}{\text{C}} \text{FOCF}_2 \text{CF}_2 \text{SO}_2 \text{F} \quad \text{4重量部}, \quad \text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}_2 \text{OCF} = \text{CF}_2 \text{6重量部} \text{および} (\text{CF}_3 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{COO})_2 \text{O} \quad \text{3重量部} \text{からなるモノマー混合液を},$$

100デニールのポリテトラフルオロエチレンーバーフルオロアルキルビニルエーテル製の糸をタテ、ヨコともインチあたり70本づつ織った

の不織布の両側に、ポリテトラフルオロエチレン製の平均孔径 0.6μ 、厚さ 25μ の多孔膜を積層した構造の支持材に、

CF_3

$$\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \underset{|}{\text{C}} \text{FOCF}_2 \text{CF}_2 \text{COOCH}_3 \quad \text{4重量部}, \quad \text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}_2 \text{OCF} = \text{CF}_2 \text{6重量部} \text{および} (\text{CF}_3 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{COO})_2 \text{O} \quad \text{4重量部} \text{からなるモノマー混合液を浸漬した後、ポリエステルからなる剝離フィルムで両面を挟み、窒素中で} 15^\circ\text{C} \text{で3日間重合した。重合後、剝離フィルムから重合物を取り出し実施例1の方法で加水分解し、電解に供した。その結果、槽電圧} 3.45 \text{ V}, \text{ 電流効率} 96\%, \text{ NaOH中のNaCl濃度は} 40 \text{ ppm} \text{ であった。なお、この膜の破裂強度は} 1 \text{ kg/cm}^2 \text{ であった。}$$

実施例4

ポリテトラフルオロエチレン製多孔膜（平均孔径 5μ 、膜厚 9μ ）にポリテトラフルオロエチレン製の糸物（100デニールの糸を縫・横とも

平織布に塗布し、両側をポリテトラフルオロエチレン製の剝離フィルムに挟んで窒素中で 20°C 2日間重合した。重合後、剝離フィルムより膜状重合物を取り出し、ポリテトラフルオロエチレン製の平均孔径 10μ 、厚み 100μ の多孔膜上に重ね合せ積層構造を有する支持材を作った。他方、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{COOCH}_3$ 4重量部、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}_2 \text{OCF} = \text{CF}_2 \text{6重量部} \text{および} (\text{CF}_3 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{COO})_2 \text{O} \quad \text{3重量部} \text{からなるモノマー混合液に該積層構造を有する支持材を浸漬し十分含浸させた後、ポリテトラフルオロエチレン製の剝離フィルムに挟んで窒素中で} 25^\circ\text{C} \text{で2日間重合した。重合後、剝離フィルムより重合物を取り出し実施例1の方法で加水分解し電解したところ、槽電圧は} 3.31 \text{ V}, \text{ 電流効率は} 95\%, \text{ NaOH中のNaCl濃度は} 50 \text{ ppm} \text{ であった。破裂強度は} 10 \text{ kg/cm}^2 \text{ であり引裂強度も大であった。}$

実施例3

ポリテトラフルオロエチレン製の厚み 0.2 mm

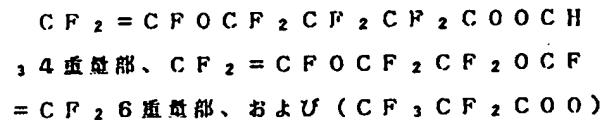
1インチ当たり50本づつ織った平織布）を重ね合せることによって多孔膜と織布を積層した構造の支持材を作り、それをガラス板上に乗せた後、

CF_3

$$\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \underset{|}{\text{C}} \text{FOCF}_2 \text{CF}_2 \text{SO}_2 \text{F} \quad \text{4重量部} \text{および} \text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}_2 \text{OCF} = \text{CF}_2 \text{6重量部}, \quad (\text{CF}_3 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{COO})_2 \text{O} \quad \text{3重量部} \text{からなる混合溶液を該支持材上に流延し、その上をガラス板で覆った後、オートクレープに入れ、} 15^\circ\text{C} \text{で2日間、窒素雰囲気下で重合した。重合後、ガラス板から重合物を取り出し、} 10\% \text{ NaOH} \text{ からなる加水分解溶液で} 90^\circ\text{C}, \text{ 16時間処理することによって、スルホン酸ナトリウム型の陽イオン交換膜を得た。この膜を脱水乾燥し、これを5塩化リン1部とオキシ塩化リン3部からなる溶中に} 130^\circ\text{C} \text{ 24時間反応し、反応後4塩化炭素で洗浄した。この様にして得られたスルホニルクロライド基を有する膜2枚をポリテトラフルオロエチレン製パッキンを使用して重ね合せ、さらにステンレス製の枠にボ$$

ルトで締め付けることによって、膜の片面のみが以下の反応に供する様にした。すなわち、このステンレスの枠に挟みこんだ膜2枚を2又のセバラブルフラスコに入れ、n-ブチルアルコールに充分浸漬し、フラスコ底不に取り付けたガラス製の多孔板より毎分600ccの空気を導入し、110℃で3時間膜の片面の酸化反応を行なった。この方法により、膜の片面のイオン交換基をカルボン酸型にした。この膜を10%NaOH水溶液で90℃、16時間処理した後、カルボン酸が存在する側を陰極室に向けて、実施例1と同様にして電解した。この結果、槽電圧3.61V、電流効率95%、NaOH中の食塩濃度50ppmであった。電解中にポリテトラフルオロエチレン製多孔膜と平織布が剥離することはなかった。この膜の破裂強度は11kg/cm²であった。

実施例5



₂0.3重量部からなるモノマー混合液を、テトラフルオロエチレンとアルキルビニルエーテルの共重合体からなるモノフィラメントの繊物（厚さ200μ）の両側にポリテトラフルオロエチレン製の平均孔径1μ、膜厚50μの多孔膜を重ね合せた後、上記モノマー混合液中に浸漬した後、その両側をポリテトラフルオロエチレン製のフィルムで挟み、さらにガラス板に挟んで窓室中で25℃、3日間重合した。得られた重合物を、20%NaOHからなる加水分解溶液で90℃、16時間処理することによって、カルボン酸ナトリウム型の陽イオン交換膜を得た。この膜を実施例1と同様にして電解した。この結果、槽電圧3.53V、電流効率95%、NaOH中の食塩濃度60ppmであった。なおこの膜の破裂強度は13kg/cm²であった。

特許出願人

徳山曹達株式会社